

AN        \*\*\*1990:617799\*\*\*      CAPLUS  
DN        113:217799  
TI        Cosmetics containing microencapsulated ultraviolet light absorbents  
IN        Shimai, Yoshiyuki; Yoshikawa, Itsuji  
PA        Pias Co., Ltd., Japan  
SO        Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 13 pp.  
CODEN: JKXXAF  
DT        Patent  
LA        Japanese  
IC        ICM B01J013-02  
CC        62-4 (Essential Oils and Cosmetics)  
FAN.CNT 1

**XP-002151149**

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 02002867	A2	19900108	JP 1988-150472	19880617
OS	MARPAT 113:217799				
GI	Diagram(s) available in offline prints and/or printed CA Issue.				
AB	Silica particles (0.1-30.0 $\mu\text{m}$ particles) contain benzophenone derivs. (X, Y = C1-24 alkyl, alkoxy, sulfonic acid group, alkali metal salt; m, n = 0-3; k + l = 1-4) as UV light absorbents, forming I-contg. microcapsules. A process for microencapsulation of I using silicic acid alkali metal salts is detailed. Sunscreens contg. the microcapsules are prep'd. and these sunscreens are more compatible with skin than conventional ones. Microcapsules (av. diam. 1.8 $\mu\text{m}$ ) contg. 18.22% by wt. 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone were prep'd. A sunscreen compn. contg. 30% by wt. of these microcapsules was shown.				
ST	UV absorbent benzophenone silica microcapsule; sunscreen benzophenone silica microcapsule				
IT	Sunburn and Suntan (sunscreens, benzophenones encapsulated in silica microcapsules for)				
IT	119-61-9D, Benzophenone, derivs.. 131-54-4, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone 131-55-5, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenone 131-56-6, 2,4-Dihydroxybenzophenone				
	RL: BIOL (Biological study) (microcapsules contg., for sunscreens)				
IT	7631-86-9, Silica, biological studies RL: BIOL (Biological study) (microcapsules from, benzophenones-encapsulated, for sunscreens)				

# MICROCAPSULE CONTAINING ULTRAVIOLET ABSORBER, PRODUCTION THEREOF AND COSMETIC CONTAINING THE SAME MICROCAPSULE

Patent Number: JP2002867

Publication date: 1990-01-08

Inventor(s): SHIMAI YOSHIYUKI; others: 01

Applicant(s):: PIASUARAIZU KK

Requested Patent: JP2002867

Application Number: JP19880150472 19880617

Priority Number(s):

IPC Classification: B01J13/04 ; A61K7/42 ; B01J13/02

EC Classification:

Equivalents: JP2686484B2

## Abstract

PURPOSE: To prevent the absorption of UV in the skin by incorporating a specified benzophenone deriv. into silica-based spherical fine particles of 0.1-30μm average particle size to form microcapsules.

CONSTITUTION: A benzophenone deriv. represented by formula I (where each of X and Y is 1-24C alkyl, alkoxy, sulfonic acid or alkali metal sulfonate, each of m and n is an integer of 0-3 and each of k and l is an integer of 1-4) is dissolved in an aq. soln. of alkali metal silicate. This aq. soln. is mixed with an org. solvent having <=5% solubility in the benzophenone deriv. and water to prepare a W/O type emulsion and an acidic aq. soln. is mixed with the emulsion. The benzophenone deriv. is then incorporated into silica-based spherical fine particles of 0.1-30μm average particle size to produce microcapsules contg. an UV absorber.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

*Translation from the Japanese, annexed amendments reincorporated in the body of the patent.*

---

[19] JAPANESE PATENT OFFICE (J.P.)

[11] Publication no.: H2 - 2867

[43] Publication date: 08/01/1990

[12]

**PUBLISHED, UNEXAMINED JAPANESE  
PATENT APPLICATION (A)**

[51] Int. Cl.<sup>5</sup>: B01J 13/04, AS1K 7/42, BO1J 13/02

Request for examination not filed

Number of claims: 3

---

[54] Title of the invention: **Microcapsules enclosing a UV filter, their preparation process and cosmetic containing said microcapsules.**

[21] Application no.: S63-150472

[22] Date of filing: 17/06/1988

[71] Applicants: **PIAS CORPORATION**

21-3, Toyosaki 3-chôme, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka-fu

[72] Inventor(s): **Y. SHIMAI**

**I. YOSHIKAWA**

[74] Representative(s): **N. FUJIMOTO - patent agent**

---

## Subject of the Invention

### 1. Title of the Invention

Microcapsules enclosing a UV filter, their preparation process and cosmetic containing said microcapsules.

### 2. Claims

1. Microcapsules enclosing a UV filter characterized in that a benzophenone derivative corresponding to the general formula:

*Formula (I)*

[in which the m X and n Y designate identical or different alkyl groups of 1 to 24 carbons, alkoxy groups or sulfonic acid groups or their alkali metal salts, m and n are integers between 0 and 3, and k+1 is an integer between 1 and 4] is enclosed in spherical microparticles, of mean diameter of between 0.1 and 30  $\mu$ n, made principally of silica.

2. Process of preparation of microcapsules enclosing a UV filter characterized in that a benzophenone derivative corresponding to the general formula:

*Formula (I)*

[in which the m X and n Y designate identical or different alkyl groups of 1 to 24 carbons, alkoxy groups or sulfonic acid groups or their alkali metal salts, m and n are integers between 0 and 3, and k+1 is an integer between 1 and 4] is enclosed in spherical microparticles, of mean diameter of between 0.1 and 30  $\mu$ n, made principally of silica, this by a process that consists in dissolving said benzophenone derivative in an aqueous solution of an alkali metal salt of silicic acid, mixing the aqueous solution obtained with an organic solvent whose solubility in relation to the water and the said benzophenone derivative does not exceed 5% in order to obtain a W/O emulsion, then mixing with said emulsion an acid aqueous solution that can form insoluble precipitates in the water by neutralization of the alkali solutes of said alkali metal salt of silicic acid and benzophenone derivative, then if necessary filtering, water wash and drying.

3. Cosmetic, characterized in that it contains microcapsules obtained by enclosing a benzophenone derivative corresponding to the general formula:

*Formula (I)*

[in which the m X and n Y designate identical or different alkyl groups of 1 to 24 carbons, alkoxy groups or sulfonic acid groups or their alkali metal salts, m and n are integers between 0 and 3, and k+1 is an integer between 1 and 4] is enclosed in spherical microparticles, of mean diameter of between 0.1 and 30  $\mu$ n, made principally of silica.

### 3. Description of the Invention

#### [Field of Application]

This invention concerns microcapsules enclosing a UV filter, a process of preparation of such microcapsules, and a cosmetic containing such microcapsules enclosing a UV filter.

## [State of the Art]

It is well known that ultraviolet radiation has all types of effects on skin.

UVB radiation (290-320 nm) causes the appearance of skin lesions (erythema, vesicles), followed, after the inflammatory reaction, by browning of the skin.

While UVA radiation (320-400 nm) barely causes erythema, it does share the browning action of UVB radiation.

Ultraviolet radiation also triggers skin pigmentations which take the form of stains and freckles, and favor aging and degeneration of the skin.

In order to remedy this, all kinds of filters were developed in the past that can absorb ultraviolet radiation, in particular in the preparation of cosmetics.

The concern of the cosmeticians was above all to intercept the ultraviolet radiation reaching the skin. Hence the use in cosmetic formulae, with the aim of shielding the skin from ultraviolet radiation, not only of the said UV filters (basically organic such as the derivatives of paraaminobenzoates, benzotriazole, benzophenone, cinnamates, etc.) but also, for instance, of mineral pigments such as titanium dioxide or zinc oxide, which can reflect ultraviolet radiation.

## [Problems to be solved]

(a) However, in the prior art, cosmetics incorporating organic UV filters do not always give good sensations on use. Sometimes these filters are also incompatible with the cosmetic bases.

Further, on skin, not only do the UV filters constitute in themselves direct skin irritation factors, but they are sometimes at the origin of transitory irritations through the luminous energy that they absorb.

All UV filter based cosmetics of the prior art face one or other of these problems and are therefore reserved for specific uses.

(b) Cosmetics incorporating mineral pigments certainly avoid the problems of skin or other irritation type, but practice has proved that their screening power is insufficient and they are not able to protect the skin from UV radiation, since it is a well-known fact that UV absorption does not constitute the prime motive for the use of pigments.

With mineral pigments of a grain size in the interception range of visible radiation (sufficiently large diameter), the cosmetic's absorption is particularly mediocre in ultraviolet radiation.

With micronized titanium dioxide, the UV screen effect is greater thanks to the powder's dispersing action on light, but this dispersion is offset by the production of a white film. Further, the cosmetic lacks adhesion and spreadability on the skin, leading at the time of application to the accumulation of thick deposits and a non-transparent esthetic rendering.

In other words, until now there had been practically no success in developing cosmetics that could both screen the skin from UV radiation and satisfy the required conditions as regards in particular skin tolerance, compatibility etc.

This invention sets as a goal solution of the above-mentioned problems, proposing a cosmetic that constitutes a filter and screen sufficiently effective in order

to protect the skin from deleterious UV radiation, that offers excellent performances of skin tolerance, adhesion on skin, spreadability etc., and that gives remarkable sensation on use and impression of transparency.

### [Solution proposed]

Following in-depth studies, the applicant discovered that this goal can be attained by encapsulation of a certain type of organic UV filter in a certain type of mineral spherical microparticles and incorporating the microcapsules thus obtained in the cosmetic; the applicant derived this invention from the aforesaid.

This invention in fact proposes, to attain its goal, microcapsules enclosing a UV filter, a process of preparation of such microcapsules, and a cosmetic containing such microcapsules.

The microcapsules according to the invention are characterized in that a benzophenone derivative corresponding to the general formula:

#### *Formula (1)*

[in which the m X and n Y designate identical or distinct alkyl groups of 1 to 24 carbons, alkoxy groups or sulfonic acid groups or their alkali metal salts, m and n are integers between 0 and 3, and k+1 is an integer between 1 and 4] is enclosed in spherical microparticles, of mean diameter of between 0.1 and 30  $\mu$ m, made principally of silica.

The microcapsule preparation process according to the invention is characterized in that the benzophenone derivative corresponding to the chemical structure described above is enclosed in spherical microparticles, of a mean diameter of between 0.1 and 30  $\mu$ m, composed principally of silica, this by a process that consists in dissolving said benzophenone derivative in an aqueous solution of an alkali metal salt of silicic acid, mixing the aqueous solution obtained with an organic solvent whose solubility in relation to the water and the said benzophenone derivative does not exceed 5% in order to obtain a W/O emulsion, then mixing with said emulsion an acid aqueous solution that can form insoluble precipitates in the water by neutralization of the alkali solutes of said alkali metal salt of silicic acid and benzophenone derivative, then if necessary filtering, water wash and drying.

The cosmetic according to the invention is characterized in that it contains the microcapsules described above.

For the benzophenone derivative of the formula cited above, the following compounds for instance can be used:

- (a) 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone
- (b) 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone
- (c) 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulfonic acid
- (d) 2,2'-dihydroxy-4/4'-dimethoxybenzophenone
- (e) 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone
- (f) 2,2'-dihydroxy-4/4'-dimethoxybenzophenone-5-sodium sulfonate
- (g) 2,4-dihydroxybenzophenone

- (h) 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sodium sulfonate
- (i) 2-hydroxy-4-octyloxybenzophenone
- (j) 2-hydroxy-4'-methoxybenzophenone
- (k) 2-hydroxybenzophenone
- (l) 4-hydroxybenzophenone
- (m) 2-hydroxy-4-methylbenzophenone
- (n) 2-hydroxy-5-methylbenzophenone
- (o) 2,5-dihydroxybenzophenone
- (p) 2-hydroxy-5-methoxybenzophenone

Obviously this list of examples from (a) to (p) is in no way limited.

For the alkali metal salt of silicic acid of the preparation process according to the invention, it is possible to use for instance sodium silicate JIS no. 1, sodium silicate JIS no. 2, sodium silicate JIS no. 3, sodium metasilicate, potassium silicate ( $K_2O \cdot nSiO_2$ ,  $n$  between 2 and 3.8), etc.

For the organic solvent of said preparation process, one might cite inter alia aliphatic saturated hydrocarbons, such as n-hexane, decane, octane, etc., aromatic hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene, etc., alicyclic hydrocarbons such as cyclohexane, etc.

Obviously it is possible to use a single one of these organic solvents or to associate several varieties.

For the emulsifier of this preparation process, preferably non-ionic surfactants are used with an HLB of between 3.5 and 6.0. Among the most representative are sorbitan sesquioleate, sorbitan monooleate, polyoxyethylene sorbitan trioleate (POE), etc.

For the acid aqueous solution of said preparation process, use is made preferably of those that contain multivalent anions such as sulfate and phosphate ions, etc. For instance, when the benzophenone derivative is 2,4-dihydroxybenzophenone, 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone, or 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone, preferably an acid aqueous solution is selected that presents at the end of the reaction a pH not exceeding 5 and better still 3; moreover, the higher its concentration the better.

Obviously, the said alkali metal salt of silicic acid, organic solvent, emulsifier, acid aqueous solution etc., are not limited to the above-mentioned examples.

## [Mechanism of the Invention]

### (1) Preparation Mechanism

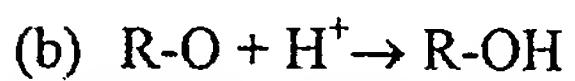
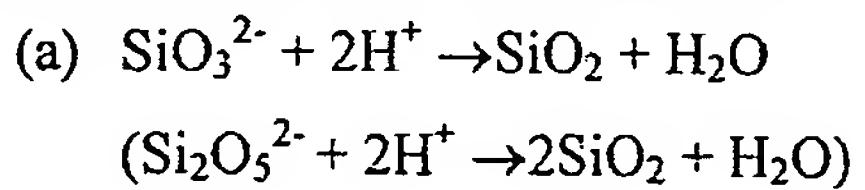
Fig. 1 describes the process of formation of the microparticles making up the microcapsules according to the invention.

Firstly, the benzophenone derivative is dissolved in an aqueous solution of an alkali metal salt of silicic acid; the aqueous solution obtained is then mixed with the organic solvent. A W/O emulsion is obtained, whose discontinuous phase 1 is the liquid mixture of benzophenone derivative and aqueous solution of alkali metal salt of

silicic acid, and whose continuous phase 2 is the organic solvent (Fig. I-(a)).

This emulsion is then mixed with the acid aqueous solution.

The interface of the discontinuous phase 1 and the acid aqueous solution is then the seat of the following chemical reactions.



(R designates the benzophenone skeleton).

Where R is for instance 2,4-dihydroxybenzophenone, the reaction (b) becomes:

*Formula (2)*

The process that occurs at the interface is thus a coprecipitation process deriving from the simultaneous occurrence of the two aforesaid chemical reactions.

However, since reaction (a) responds to faster kinetics than reaction (b), a fine film 3 of silica is formed firstly at the interface. Then, the interface reaction pattern progresses over time towards the inside of the internal water-phase to constitute a microcapsule 5 enclosing the product formed 4 (benzophenone derivative) in the silica.

## **(2) Prevention of elution of the encapsulated benzophenone derivative.**

The microcapsules, consisting of a benzophenone derivative enclosed in spherical microparticles made principally of silica, which are obtained by the reaction mechanism described above, also contain a large fixed water fraction. It is therefore recommended to carry out drying at a temperature that is sufficiently high (at least 100°C) but that does not lead to the denaturation of the benzophenone derivative. This drying makes it possible to minimize the elution of the encapsulated benzophenone derivative.

Then, in order to attenuate even more this elution, it is possible to apply if necessary known surface treatments (treatment by silicone oils etc.).

### **[Examples of implementation]**

The invention will be better understood through reading examples of implementation.

#### Examples of implementation of microcapsules

##### Implementation example 1

Example of implementation of microcapsules of 2/2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone (example of benzophenone derivative according to the invention).

These microcapsules enclose 18.22% in weight of 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone of the formula given below in spherical microparticles

made principally of silica, and have a mean grain diameter of 1.8  $\mu\text{n}$ .

*Formula (3)*

Implementation example 2

Example of implementation of microcapsules of 2,2-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone (example of benzophenone derivative according to the invention).

These microcapsules enclose 22.04% in weight of 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone of the formula given below in spherical microparticles made principally of silica, and have a mean grain diameter of 2.2  $\mu\text{n}$ .

*Formula (4)*

Implementation example 3

Example of implementation of microcapsules of 2,4-dihydroxybenzophenone (example of benzophenone derivative according to the invention).

These microcapsules enclose 19.5% in weight of 2,4-dihydroxybenzophenone of the formula given below in spherical microparticles made principally of silica, and have a mean grain diameter of 3.1  $\mu\text{n}$ .

*Formula (5)*

The grain diameter of the microcapsules according to the invention is not limited to that of the implementation examples described above. The only condition is that the mean grain diameter of the spherical microparticles making up the outside wall of the microcapsules is between 0.1 and 30  $\mu\text{n}$ .

Reference example

The microcapsules of implementation examples 1 to 3 were subjected to UV absorption spectrum measurement and a sliding friction test.

(1) UV absorption spectrum

The test consisted in adding 20% of the weight of the sample powder (microcapsules of the examples described above) to medicinal Vaseline, proper dispersion by malaxation, then spreading the dispersion between two quartz slides to form a layer 15  $\mu\text{m}$  thick, and measuring its UV absorption spectrum.

We find that the microcapsules of the implementation examples described above have an absorption spectrum corresponding to that of the encapsulated benzophenone derivative, and that gives them a sufficient filtering power in the problematic UVA and UVB ranges (Fig. 3).

(2) Sliding friction

The test consisted of applying a thin film of sample (microcapsules of the examples described above) on a glass slide, placing on it a flat glass slide supporting a weight of 200 g, exercising horizontal traction and measuring the stress required to start the sliding. The results (in relative values) are given in Fig. 4.

We find that the sliding friction is less than with talc, sericite, iron sesquioxide, or titanium oxide, usual ingredients in cosmetics.

This is due certainly to the sphericity of the microcapsules that favor the rolling effect in relation to ingredients such as talc.

#### Examples of implementation of the microcapsule preparation process

##### Implementation example 4

Example of carrying out of the preparation process of the 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone microcapsules of implementation example 1.

Dissolve 4.05 g of 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone in 90 mL of a sodium silicate No. 1 1.5 mol/L solution, then pour this aqueous solution into 130 mL of a 5% toluene solution of a 4/1 mixture of sorbitan sesquioleate and POE sorbitan trioleate, and emulsify for 5 minutes with Homomixer, to prepare a W/O type emulsion.

Pour this emulsion into 450 mL of an aqueous solution mixture of 1.2 mol/L of ammonium sulfate, 0.88 mol/L of sodium dihydrogenophosphate and 0.72 mol/L of phosphoric acid, agitate for one hour and let it rest for 1 night. Then carry out the solid/liquid separation by centrifugation, then, filter, water wash and dry at 120°C.

In this way 19.7 g of microcapsules are obtained, enclosing 18.22% in weight of 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone in spherical microparticles made principally of silica, and having a mean grain diameter of 1.8  $\mu$ m.

Observation of these microcapsules with a scanning electronic microscope confirms that they have a spherical form (Fig. 2).

##### Implementation example 5

Example of carrying out the preparation process of microcapsules of 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone (example of benzophenone derivative according to the invention).

Dissolve 13.5 g of 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone in 225 mL of a sodium silicate No. 1 1.5 mol/L solution, then pour this aqueous solution into 400 mL of a 4% benzene solution of a 3/1 mixture of sorbitan sesquioleate and POE sorbitan trioleate, and emulsify for 5 minutes with Homomixer, to prepare a W/O type emulsion.

Pour this emulsion into 1200 mL of an aqueous solution mixture of 1.5 mol/L of ammonium sulfate, 0.75 mol/L of sodium dihydrogenophosphate and 0.75 mol/L of phosphoric acid, agitate for one hour and let it rest for 12 hours. Then apply the same protocol as in implementation example 4.

In this way 50.7 g of microcapsules are obtained, enclosing 22.04% in weight of 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone in spherical microparticles made principally of silica, and having a mean grain diameter of 2.2  $\mu$ m.

##### Implementation example 6

Example of carrying out the preparation process of microcapsules of 2,4-dihydroxybenzophenone (example of benzophenone derivative according to the

invention).

Dissolve 10.0 g of 2,4-dihydroxybenzophenone in 200 mL of a sodium silicate No. 1 1.5 mol/L solution, then pour this aqueous solution into 350 mL of a 5% n-hexane solution of a 6/1 mixture of sorbitan monooleate and POE sorbitan monooleate, and emulsify for 3 minutes with Homomixer, to prepare a W/O type emulsion.

Pour this emulsion into 1000 mL of an aqueous solution mixture of 1.2 mol/L of sodium dihydrogenophosphate and 1.6 mol/L of phosphoric acid, agitate for one hour and let it rest for 1 night. Then apply the same protocol as in implementation example 4.

In this way 45.2 g of microcapsules are obtained, enclosing 19.52% in weight of 2,4-dihydroxybenzophenone in spherical microparticles made principally of silica, and having a mean grain diameter of 3.1  $\mu$ n.

#### Examples of implementation of cosmetics

The microcapsules of the type described above can be incorporated in cosmetics, drugs etc. with the aim of preventing the deleterious effects of UV radiation on the skin.

The dosage of the microcapsules in the cosmetic, while varying according to the nature of the cosmetic, is selected usually, according to the weight of the benzophenone derivative, preferably between 0.1 and 20% in weight, and more preferably between 0.5 and 10% in weight.

The cosmetic according to the invention is prepared with incorporation by the usual methods of the said microcapsules into known cosmetic bases. It can take all cosmetic forms: creams, solutions, sticks, milks, foundation, pomades, etc.

By judicious selection and combination of microcapsules and cosmetic bases, it is in fact possible to prepare all sorts of cosmetics with a UV filtering power, from the basic cosmetic - cosmetic oils made of oil bases, fatty creams and milks made mainly of oil bases, non-fatty creams and milks made mainly of water, water-based toilet waters, etc., - to make-up cosmetics with all their specialties - foundation, fat-based lipsticks etc.

There follows a description of examples of execution of the cosmetic according to the invention.

#### Implementation example 7

Example of implementation of a powder foundation incorporating microcapsules according to the invention.

Formula (% in weight)

(1) Microcapsules (IE-1)	30.0
(2) Talc	q.s.f. 100
(3) Mica	30.0
(4) Titanium-Mica	1.0

(5)	Titanium oxide	8.0
(6)	Iron sesquioxide	0.7
(7)	Iron oxide yellow	1.8
(8)	Iron oxide black	0.2
(9)	Crystalline cellulose	0.2
(10)	Methylpolysiloxane	4.0
(11)	Liquid paraffin	3.0
(12)	Perhydrosqualene	4.0
(13)	Perfume	q.s.
(14)	Preservative, antioxidant	traces

IE = implementation example

The cosmetic can be prepared as follows: Carefully mix (1)-(9) in the Henschel mixer and add uniformly the mixture of the other ingredients, then mill in breaker and mold by compression.

The cosmetic produces an impression of transparency and displays adhesion. It can be applied in a thin uniform layer on the skin.

It has a very powerful UV screen power.

Unlike mineral pigment-based cosmetics of the prior art, it does not produce a white film.

It gives a velvety sensation on use and good cosmetic performance.

#### Implementation example 8

Example of implementation of a W/O emulsion foundation incorporating microcapsules according to the invention.

Formula (% in weight)

(1)	Microcapsules (IE-2)	10.0
(2)	Microcapsules (IE-3)	10.0
(3)	Titanium dioxide	8.0
(4)	Kaolin	2.0
(5)	Talc	5.0
(6)	Solid paraffin	5.0
(7)	Lanolin	10.0
(8)	Liquid paraffin	27.0
(9)	Sorbitan sesquioleate	5.0
(10)	Purified water	q.s.f. 100
(11)	Perfume	q.s.
(12)	Preservative, antioxidant	traces

The cosmetic can be prepared as follows:

Mix (1)-(5) and mill in breaker to obtain a powder. Add to this powder (9) and part of (8), disperse uniformly with the Homomixer, add the other ingredients except for (10) after they have been dissolved by heating and maintain at 70°C (oil phase), bring (10) to 70°C, add to the oil phase, emulsify-disperse uniformly in the Homomixer. Then bring down to 40°C while agitating.

The cosmetic has a very powerful UV screen power. It gives remarkable sensations on use and impression of transparency.

It is remarkably free of the white film and has a good cosmetic performance.

#### Implementation example 9

Example of implementation of a W/O cream incorporating microcapsules according to the invention.

Formula (% in weight)

(1)	Microcrystalline wax	11.0
(2)	Beeswax	4.0
(3)	Vaseline	6.0
(4)	Solid paraffin	5.0
(5)	Perhydrosqualene	30.0
(6)	Adipic acid ester of hexadecyl	10.0
(7)	Glycerol mono-oleic acid ester	3.0
(8)	POE Sorbitan oleate (20)	1.0
(9)	Propylene glycol	2.5
(10)	Microcapsules (IE-1)	10.0
(11)	Purified water	q.s.f. 100
(12)	Perfume	q.s.
(13)	Preservative, antioxidant	traces

The cosmetic can be prepared as follows:

Add (9) and (10) to (11) then bring to and maintain at 80°C (water-phase). Mix and dissolve, heating with the other ingredients, and keep at 80°C (oil phase). After having dispersed uniformly with the Homomixer (10), in the water-phase, add the water-phase to the oil phase and emulsify uniformly in the Homomixer. Then agitate, while cooling.

The cosmetic has an excellent UV screen power. It guarantees better tolerance than prior cosmetics.

It can be applied in thin uniform layer on the skin. It displays adhesion, and remarkable sensations on use and impression of transparency.

It is remarkably free of the white film and gives good cosmetic performance.

### Implementation example 10

Example of implementation of an O/W cream incorporating microcapsules according to the invention.

Formula (% in weight)	
(1) Beeswax	10.0
(2) Cetyl alcohol	5,0
(3) Hydrogenated lanolin	8.0
(4) Perhydrosqualene	32.5
(5) Glycerol monostearic acid ester	2.0
(6) POE Sorbitan monolauric acid ester (20)	2.0
(7) 1,3-Butylene glycol	5.0
(8) Microcapsules (IE-2)	10.0
(9) Purified water	q.s.f. 100
(10) Perfume	q.s.
(11) Preservative, antioxidant	traces

The cosmetic can be prepared as follows:

Add (7) and (8) to (9) then bring to and maintain at 70°C (water-phase). Mix and dissolve, heating with the other ingredients, and keep at 70°C (oil phase). After having dispersed uniformly with the Homomixer (8), in the water-phase, add the water-phase to the oil phase and emulsify uniformly in the Homomixer. Then agitate, while cooling.

The cosmetic has an excellent UV screen power. It guarantees better tolerance than prior cosmetics.

It can be applied in a thin uniform layer on the skin. It displays adhesion, and remarkable sensations on use and impression of transparency.

It is remarkably free of the white film and gives good cosmetic performance.

### Implementation example 11

Example of implementation of a milk incorporating microcapsules according to the invention.

Formula (% in weight)	
(1) Stearic acid	2.5
(2) Cetyl alcohol	1.5
(3) Vaseline	5.0
(4) Liquid paraffin	10.0
(5) POE Sorbitan mono-oleic acid ester (10)	2.0
(6) Polyethylene glycol 1500	3.0

(7)	Triethanolamine	2,0
(8)	Carboxyvinyl polymer	0.15
(9)	Microcapsules (IE-3)	10.0
(10)	Purified water	q.s.f. 100
(11)	Perfume	q.s.
(12)	Preservative, antioxidant	traces

The cosmetic can be prepared as follows:

Add (6) - (9) to (10), dissolve while heating and maintain at 80°C (water-phase). Mix and dissolve, heating with the other ingredients, and keep at 80°C (oil phase). After having dispersed uniformly with the Homomixer (9), in the water-phase, add the oil phase to the water-phase and emulsify uniformly in the Homomixer. Then bring down to 30°C while agitating.

The cosmetic has an excellent UV screen power. It guarantees better tolerance than prior cosmetics.

It can be applied in a thin uniform layer on the skin. It displays adhesion, and remarkable sensations on use and impression of transparency.

It is remarkably free of the white film and gives good cosmetic performance.

#### Implementation example 12

Example of implementation of a lip cream incorporating microcapsules according to the invention.

Formula (% in weight)

(1)	Microcapsules (IE-2)	3.0
(2)	Microcapsules (IE-3)	4.0
(3)	Candelilla wax	2.9
(4)	Ceresine	14.9
(5)	[ <i>unknown ingredient</i> ]	4.8
(6)	Octyldodecanol	7.0
(7)	Diisostearyl malate <sup>1</sup>	35,5
(8)	Glycerol Tri-2-ethylhexanoate	22.2
(9)	Neopentyl glycol dioctanoate	5.6
(10)	Perfume	q.s.
(11)	Preservative, antioxidant	traces

The cosmetic can be prepared as follows:

Add (1) and (2) to part of (7), then process in tricylinder (pigment fraction). Mix and dissolve the other ingredients while heating, add the pigment fraction and disperse

---

<sup>1</sup> Translator's note: Under reserve. The Japanese term probably has a misprint.

uniformly with the Homomixer. Then pour into a stick mold, cool quickly and enclose in a case.

The cosmetic has an excellent UV screen power. It guarantees better tolerance than prior cosmetics.

It can be applied in thin uniform layer on the lips. It gives remarkable sensations on use and impression of transparency.

It offers a good cosmetic performance.

#### [Effects of the Invention]

(a) The microcapsules according to the invention, since they enclose the benzophenone derivative (UV filter) in spherical microparticles made of silica and having a mean diameter of between 0.1 and 30  $\mu\text{m}$ , do not place the UV filter in direct contact with the skin. This has the significant effect of diminishing skin irritation and considerably improving tolerance in relation to the UV filters of the prior art.

In consequence the cosmetics containing this type of microcapsules are in themselves less irritating for the skin.

(b) The effect of the powder form of the microcapsules is to facilitate their incorporation, including with the cosmetic bases which do not lend themselves well to incorporation of the UV filters of the prior art.

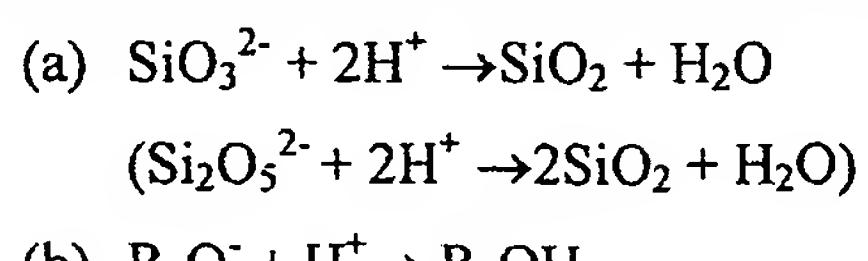
(c) The spherical form of the microcapsules has the effect of making the cosmetic containing them incomparably easier to spread than the previous mineral pigment based products, and thus of allowing its application in a thin uniform layer, without thick deposits and heaviness on the skin.

(d) Since the spherical microparticles forming the outside film of the microcapsules are made of silica, which possesses a refraction index almost equal to that of the lipid soluble cosmetic bases, the manifestations linked to light diffusion (while film, etc.), which affect the prior titanium oxide based cosmetics, can be avoided.

(e) The cosmetic according to the invention acquires a remarkable impression of transparency and density (filling density) in pressing as well as good cosmetic performance.

(f) The microcapsule preparation process according to the invention, in that it consists of dissolving a benzophenone derivative in an aqueous solution of an alkali metal salt of silicic acid, mixing the aqueous solution obtained with an organic solvent in order to obtain a W/O type emulsion, then mixing with said emulsion an acid aqueous solution that can form insoluble precipitates in the water by neutralization of the alkali solutes of said alkali metal salt of silicic acid and benzophenone derivative, allows preparation of the microcapsules in which the benzophenone derivative is enclosed in spherical microparticles made principally of silica.

In particular, the fact that in the coprecipitation interface process:



(R designates the benzophenone skeleton), reaction (a) progresses more rapidly than reaction (b) guarantees that the benzophenone derivative is in fact trapped inside the spherical microparticles and consequently allows sure preparation of the microcapsules.

#### 4. Brief description of the drawings<sup>2</sup>

Fig. 1 illustrates the preparation process of the microcapsules.

Fig. 2 presents the UV absorption spectrum of the examples of implementation of the microcapsules.

Fig. 3 presents the results of the sliding friction test of the examples of implementation of the microcapsules.

---

<sup>2</sup> Translator's note: An amendment removes fig. 2 (scanning electronic microscope picture of the microcapsules of an implementation example) and renumbers Figures 3 and 4 as Figures 2 and 3.

### Translation of the Illustrations

- [1] (a)
- [2] (b)
- [3] (c)
- [4] Absorbance
- [5] Wavelength (nm)
- [6] A: microcapsules of implementation example 1  
B: microcapsules of implementation example 2  
C: microcapsules of implementation example 3  
D: spherical silica microparticles (mean diameter: 1.8  $\mu\text{m}$ )  
E: Talc
- [7] Concentration in solid matter: 20% in weight  
Dispersion medium: white petroleum jelly  
Sample thickness: 15  $\mu\text{m}$  (sandwich between two quartz slides)
- [8] Talc
- [9] Sericite
- [10] Titanium oxide
- [11] Iron sesquioxide
- [12] Nylon powder
- [13] A: microcapsules of implementation example 1  
B: microcapsules of implementation example 2  
C: microcapsules of implementation example 3

④日本国特許庁(JP) ⑩特許出願公開  
 ⑤公開特許公報(A) 平2-2867

⑥Int.Cl.  
 B 01 J 13/04  
 A 51 K 7/42  
 B 01 J 13/02

識別記号 庁内整理番号

⑦公開 平成2年(1990)1月8日

6971-4C  
 8317-4C  
 8317-4C

B 01 J 13/02

A  
 L

審査請求 未請求 要求項の数 3 (全13頁)

⑧発明の名称 紫外線吸収剤内包マイクロカプセル及びその製造方法並びにそのマイクロカプセルを含有する化粧料

⑨特願 昭63-150472  
 ⑩出願 昭63(1988)6月17日

⑪発明者 島居義侑 大阪府高槻市淀の原町50-1

⑫発明者 吉川逸治 大阪府吹田市江坂町5-17-8 三樹マンション203号

⑬出願人 ピアス株式会社 大阪府大阪市大淀区豊崎3丁目21番3号

⑭代理人 弁理士 藤本昇

明細書

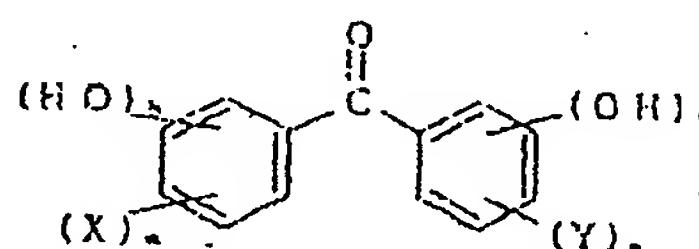
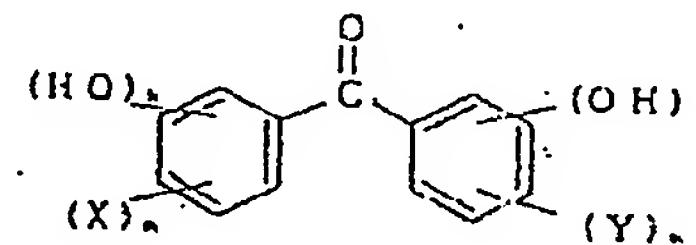
1. 発明の名称

紫外線吸収剤内包マイクロカプセル及びその製造方法並びにそのマイクロカプセルを含有する化粧料

中に内包せしめたことを特徴とする紫外線吸収剤内包マイクロカプセル。

2. 特許請求の範囲

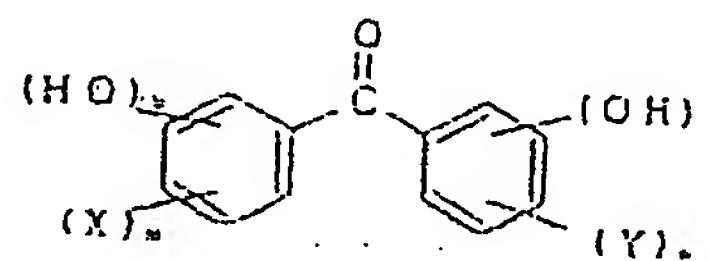
1. 一般式



(式中のX及びYは各々同一又は異なる炭素数1~24のアルキル基、アルコキシ基又はスルホン酸基若しくはそのアルカリ金属塩を示し、且つm及びnは0~3の整数を示し、k+1は1~4の整数を示す)で表されるベンゾフェノン誘導体を、アルカリ金属のケイ酸塩水溶液中に溶解し、その水溶液と、水及び前記ベンゾフェノン誘導体に対する溶解度が5%以下の有機溶媒とを混合してW/O型乳液とし、次に前記アルカリ金属のケイ酸塩及びベンゾフェノン誘導体のアル

カリ塩酸物との中和反応により水不溶性沈殿を生成しうる酸性水溶液を前記乳化液と混合し、その後、必要に応じて過濾、水洗、乾燥することにより、前記ベンゾフェノン誘導体を、シリカを主成分とする平均粒径が0.1～30μの球状微粒子中に内包せしめて製造することを特徴とする紫外線吸収剤内包マイクロカプセルの製造方法。

### 3. 一般式



(式中のX及びYは各々同一又は異なる炭素数1～24のアルキル基、アルコキシ基、又はスルホン酸基若しくはそのアルカリ金属塩を示し、且つm及びnは0～3の整数を示し、m+nは1～4の範数を示す) であ

特開平2-2867 (2)

されるベンゾフェノン誘導体を、シリカを主成分とする平均粒径が0.1～30μの球状微粒子中に内包せしめたマイクロカプセルを含むしてなることを特徴とする化粧料。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、紫外線吸収剤を内包したマイクロカプセルと、そのマイクロカプセルの製造方法、並びにその紫外線吸収剤内包マイクロカプセルを含有する化粧料に関するものである。

#### (従来の技術)

周知のように、紫外線は皮膚に対して様々な影響をもたらすことが知られている。

すなわち、UV-B領域(290～320nm)の紫外線は、皮膚に紅斑や水痘を生ぜしめ、炎症後に皮膚の黒化をもたらす。

又、UV-A領域(320～400nm)の紫外線は、紅斑こそほとんど生じさせないものの、黒化をもたらす点ではUV-Bの紫外線の場合と同様である。

さらに、紫外線は、皮膚にシミ、シバカス等の色素沈着を生じさせ、或いは皮膚の老化、硬性をもたらす。

そこで、このような種々の問題点を解決するため、近年より種々の紫外線吸収剤が販売されており、たとえば化粧料等にも含有されている。

とりわけ、化粧料の場合には皮膚に対する紫外線遮断の要望が大であり、従って、上記紫外線吸収剤(主として有機系のもの、たとえばバラアミノベンゾフェート誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンゾフェノン誘導体、シンナメート誘導体等)の他、たとえば紫外線を反射しうる二酸化チタン、酸化亜鉛等の無機顔料を含有させることによって紫外線の吸収を防止する化粧料も市販されている。

#### (発明が解決しようとする課題)

(イ) しかしながら、上記有機系の紫外線吸収剤を含有した化粧料の場合には、その紫外線吸収剤の化粧料基剤に対する相溶性や使用感が必ずしも良好なものではなかった。

さらに、皮膚に塗布した場合、紫外線吸収剤自体が皮膚に刺激を与える他、このような紫外線吸収剤が光エネルギーを吸収した場合においても皮膚に一過性の刺激を与えるという問題があった。

いずれにしても、従来の紫外線吸収剤を含有する化粧料は、上記のようないずれかの問題点を具有していたために、実際に皮膚に使用するに際しては特定の種類のものに制限されていた。

(ロ) 一方、上記無機顔料を含有する化粧料の場合には、皮膚に対する刺激等については問題はないが、本来的に紫外線吸収効果を予定して化粧料に含有されたものではないため、紫外線を十分に遮蔽できず、紫外線の吸収を防止できないという欠点がある。

特に、可視光線を遮蔽する顔料の粒子径(粒子径が比較的大きいもの)の無機顔料を含有する化粧料は、紫外線での吸収が弱い。

これに対して、微粒子の二酸化チタンを配合した場合、その光散乱効果により、紫外線の遮

感覚は得られるが、逆に上記光の散乱によつて肌が白っぽく浮いた感じになる。しかも、肌への付着性が悪く、透湿性に欠けるため、肌に重はったく付着し、はっていわゆるマーケアップの状態が透明感のない仕上がりとなる。

いすれにしても、従来では、紙外取の経反戻  
収を防止し、しかも皮膚に対する安全性や相容性  
等の個々の条件を充足する化粧品はほとんど明確  
されていなかつたのである。

本発明は、上述のような問題点をすべて解決するためになされたもので、皮膚に有害な紫外線の吸収及び遮蔽効果が良好で皮膚への紫外線の経皮吸収を防止し、しかも、安全性、皮膚への付着力、延展性に優れ、且つ使用感、透明感に優れた化粧料を提供することを課題とするものである。

### (採録を継続するための手筋)

本発明者は、このような課題を解決するため  
に幾種研究を行った結果、ある種の有機溶媒外  
吸収剤を、ある種の無機系球状微粒子に内包せし  
めてマイクロカプセル化し、これを化粧料に配合

1-30回の球状微粒子中に内包せしめたことにあ  
る。

又、マイクロカプセルの製造方法としての特徴は、上記化粧糊液を有するベンゾフェノン糊導体を、アルカリ金属のケイ酸塩水溶液中に溶解し、その水溶液と、次及び前記ベンゾフェノン糊導体に対する溶解度が5%以下の有機溶媒とを混合してW/O乳液液とし、次に前記アルカリ金属のケイ酸塩及びベンゾフェノン糊導体のアルカリ溶解物との中和反応により水不溶性沈殿を生成しうる酸性水溶液を前記乳液液と混合し、その後、必要に応じてろ過、水洗、乾燥することにより、前記ベンゾフェノン糊導体を、シリカを主成分とする平均粒径が0.1~30μの球状微粒子中に内包せしめて製造することにある。

さらに、化粧料としての機能は、上記のようなマイクロカプセルを含めさせしめたことにある。

尚、上記一般式で表されるベンゾフェノン類等としては、たとえば次のものが挙げられる。

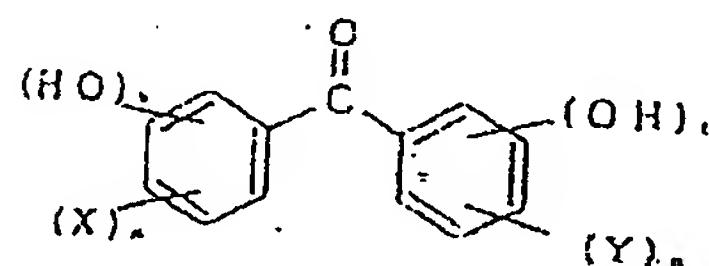
### (1) 2, 2'-ジヒドロキシ-4-メチキシペ

封號平2-2867 (3)

すると、上記四邊がすべて解説されることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、上記深部解凍のために、  
紫外線吸収剤内包マイクロカプセル、及びその  
マイクロカプセルの製造方法、並びにそのマイクロ  
カプセルを含むする化粧料としてなされたもので、  
マイクロカプセルとしての特徴は、

### 一 槍式



式中の $\alpha$ 及び $\beta$ の $\gamma$ は各々同一又は異なる炭素数1～24のアルキル基、アルコキシ基、又はスルホン酸基若しくはそのアルカリ金属塩を示し、且つ $\alpha$ 及び $\beta$ は0～3の整数を示す、 $k+1$ は1～4の整数を示す)で表されるベンゾフェノン誘導体を、シリカを主成分とする平均粒径が0

ソノフュノン

(ロ) 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン

(ハ) 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸

(二) 2, 2' -ジヒドロキシ-4, 4' -ジメトキシベンゾフェノン

(ホ) 2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン

(ヘ) 2, 2' -ジヒドロキシ-4, 4' -ジメトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸ナトリウム

(ト) 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン

(チ) 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸 ナトリウム

(リ) 2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン

(ヌ) 2-ヒドロキシ-4' -メトキシベンゾフェノン

(ル) 2-ヒドロキシベンゾフェノン

- (イ) 4-ヒドロキシベンゾフェノン
- (ウ) 2-ヒドロキシ-4-メチルベンゾフェノン
- (カ) 2-ヒドロキシ-5-メチルベンゾフェノン
- (ヨ) 2, 5-ジヒドロキシベンゾフェノン
- (タ) 2-ヒドロキシ-3-メトキシベンゾフェノン

ただし、本発明におけるベンゾフェノン誘導体の種類は上記(イ)～(タ)に限定されるものではない。

さらに、本発明の上記マイクロカプセルの製造方法において、アルカリ金属のケイ酸塩としては、たとえばJIS1号ケイ酸ナトリウム、JIS2号ケイ酸ナトリウム、JIS3号ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム( $K_2O \cdot nSiO_2$ ,  $n=2 \sim 3.8$ )等が例示される。

又、上記製造方法に用いる有機溶媒としては、リーヘキサン、デカン、オクタン等の脂肪族醇和

特開平2-2867 (4)

炭化水素、又はトルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素、さらにはシクロヘキサン等の脂環式炭化水素等が挙げられる。

これら各溶媒は、勿論1種单独で、又は2種以上併用して使用することができる。

さらに、該製造方法に用いる酸化剤としては、好ましくはH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が3.5～6.0の範囲内にある非イオン界面活性剤の使用ができる。代表的なものとして、たとえばソルビタンセスキオレート、ソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート等がある。

さらに、該製造方法に用いる酸性水溶液としては、硫酸イオンやリン酸イオン等、多価陰イオンを含有するものが好ましい。たとえば上記ベンゾフェノン誘導体が2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの等の場合には、反応終了後のpHが5以下、とりおけ3以下である酸性水溶液が好ましく、又、その濃度は高い程

好ましい。

ただし、上記アルカリ金属のケイ酸塩、有機溶媒、乳化剤、酸性水溶液等の種類は上記のものに限定されない。

(作用)

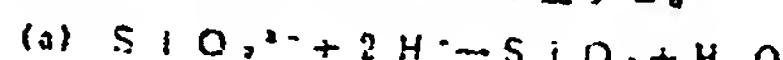
(1) 脂質膜層に関して

第1図は本発明のマイクロカプセルの微粒子生成過程を示す説明図である。

まず、ベンゾフェノン誘導体をアルカリ金属のケイ酸塩水溶液中に溶解し、その水溶液と有機溶媒とを混合すると、第1図(イ)に示すように、上記ベンゾフェノン誘導体とアルカリ金属のケイ酸塩水溶液との混合液を分散質1とし、有機溶媒を分散質2とするW/O型乳液が調整される。

次に、この乳液を上記酸性水溶液と混合する。

このとき、上記分散質1と酸性水溶液との界面において次の化学反応が生ずる。

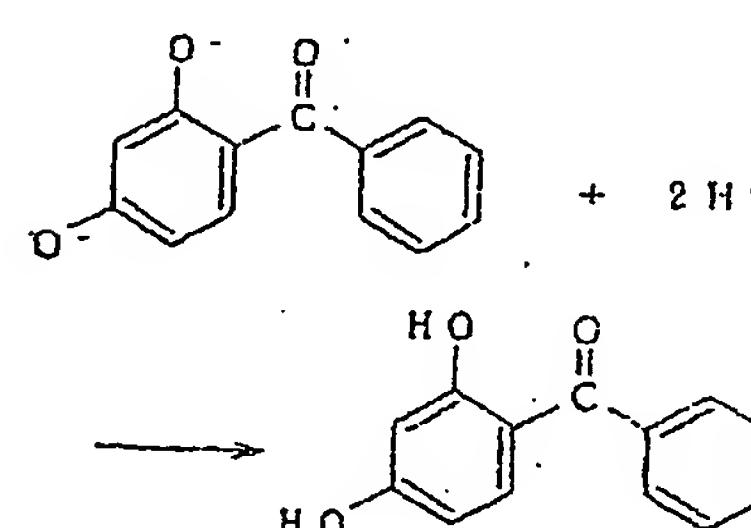


及び



(ここでRはベンゾフェノン骨格を示す)

尚、この(b)の反応において、Rがたとえば2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンの場合は、



本発明における界面の化学反応は、上記の反応式のように反応し、この2つの化学反応が同時に進行する共沈反応である。

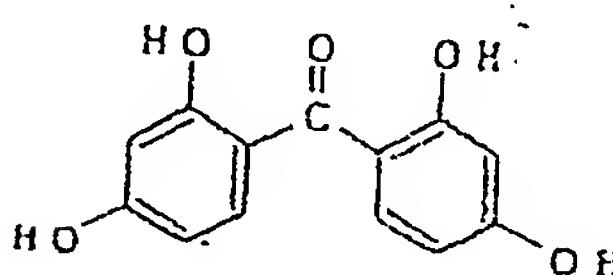
しかしながら、反応速度の面で(a)の反応が

以下、本発明の実施例について説明する。  
〔マイクロカプセルの実施例〕

実施例1

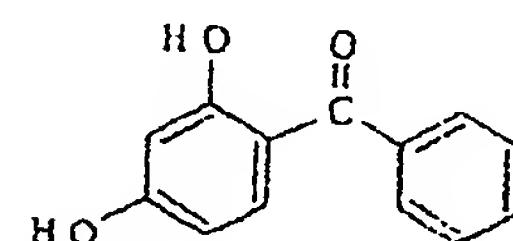
本実施例は、本発明におけるベンゾフェノン導体の一例である2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンを内包するマイクロカプセルについての実施例である。

すなわち、本実施例におけるマイクロカプセルは、シリカを主成分とする球状微粒子中に、下記式の2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンを18.22重量%内包して構成されたもので、その平均粒子径は1.8μmである。



実施例2

本実施例は、本発明におけるベンゾフェノン導



すなわち、本実施例におけるマイクロカプセルは、シリカを主成分とする球状微粒子中に、上記式の2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンを18.5重量%内包して構成されたもので、その平均粒子径は3.1μmである。

尚、本発明のマイクロカプセルの粒子径は上記各実施例に限定されるものではなく、要は、そのマイクロカプセルの外壁を構成する球状微粒子の平均粒子径が0.1～30μmに形成されていればよい。

参考例

上記実施例1～3のマイクロカプセルについて、赤外吸収スペクトルを測定し、且つすべり摩擦についての試験を行った。

(1) 赤外吸収スペクトル

局方の白色ワセリン中に上記各実施例の試料

(b) の反応より遅く進行するため、先ず、上記界面においてシリカの薄膜3が形成され、その後時間の経過とともに、界面反応が内水相の内部に進行し、ベンゾフェノン導体の生成物4がシリカに内包された状態でマイクロカプセル5が製造されることとなるのである。

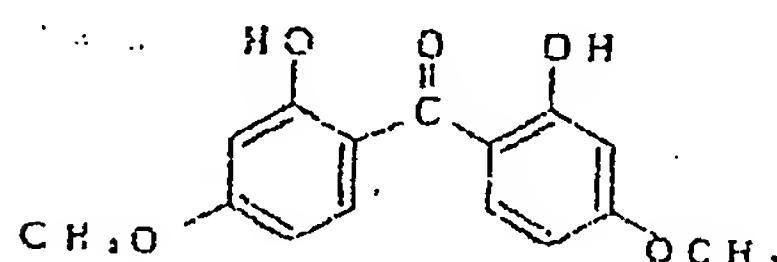
(2) 内包されたベンゾフェノン導体の溶出防止  
上記反応母液で得られたシリカを主成分とする球状微粒子中にベンゾフェノン導体を内包せしめたマイクロカプセルには、多量の付着水分が含まれているため、ベンゾフェノン導体が溶出しない程度に100℃以上の高温で乾燥することが好ましい。この操作によって、内包されたベンゾフェノン導体の溶出が極力抑制されることとなるのである。

又、その後、必要に応じてシリコンオイル処理等の公知の表面処理を行うことも可能であり、内包されたベンゾフェノン導体の溶出が抑制される。

(実施例)

導体の一例である2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノンを内包するマイクロカプセルについての実施例である。

すなわち、本実施例におけるマイクロカプセルは、シリカを主成分とする球状微粒子中に、下記式の2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノンを22.04重量%内包して構成されたもので、その平均粒子径は2.2μmである。



実施例3

本実施例は、本発明におけるベンゾフェノン導体の一例である2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンを内包するマイクロカプセルについての実施例である。

果（粒状）が良好であるためと推定される。  
〔マイクロカプセルの製造方法の実施例〕

#### 実施例4

本実施例は、上記実施例1の2. 2'. 4. 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンを内包するマイクロカプセルを製造する方法についての実施例である。

先ず、2. 2'. 4. 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン4.05gを、1.5mol/lの1号ケイ酸ナトリウム溶液90mlに溶解し、この水溶液をソルビタンセスキオレートとポリオキシエチレンソルビタントリオレートとの混合物（混合比4:1）の5%トルエン溶液150mlに注ぎ、5分間ホモミキサーで乳化し、W/O型乳液を調製する。

次に、この乳液を1.2mol/l硫酸アンモニウム、0.88mol/lリン酸2水素ナトリウム及び0.72mol/lリン酸との混合水溶液450ml中に注入し、1時間搅拌し1時間静置する。その後、遠心分離により固液分離した後、滤過、水洗し、120℃で乾

油6を20重量%加え、十分成り込んで分散させ、石英板の間に袋布し、厚み15mmとしてその外観吸収スペクトルを測定した。

その結果、図1図に示すように、上記各実施例のマイクロカプセルは、内包するベンゾフェノン系導体の紫外線吸収スペクトルに相当する吸収スペクトルを示し、透皮吸収との関係で問題となるUV-A若しくはUV-B領域の紫外線に対して十分な紫外線吸収能を示している。

#### (2) すべり摩擦

上記各実施例の試料をガラス板の上に薄く散布し、さらにその上に200gの分量をのせた平らなガラス板に置き、水平に引いたとき、滑っている時点での力の大きさを測定し、その相対値を第4回のようすにグラフで示した。

その結果、一般の化粧料に含有されているタルク、セリサイト、ベンガラ、酸化チタンと比較してすべり摩擦が小さいことが判明した。

これは、マイクロカプセルが球状を呈しているので、上記タルク等に比べ、ローリング効

果を有する。

これによつて、シリカを主成分とする球状粒子中に2. 2'. 4. 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンを18.22質量%内包する平均粒子径1.8μmのマイクロカプセル19.7gを得た。

尚、本実施例のマイクロカプセルを、走査電子顕微鏡で観察したところ、第2図のように球状を呈していることを確認した。

#### 実施例5

本実施例は、本発明におけるベンゾフェノン導体の一例である2. 2' - 二ヒドロキシ-4. 4' - ヒドロキシベンゾフェノンを内包するマイクロカプセルを製造する方法についての実施例である。

先ず、2. 2' - 二ヒドロキシ-4. 4' - ヒドロキシベンゾフェノン13.5gを、1.5mol/lの1号ケイ酸ナトリウム溶液225mlに溶解し、この水溶液をソルビタンセスキオレートとポリオキシエチレンソルビタントリオレートとの混合物（混合比3:1）の4%ベンゼン溶液400mlに注

ぎ、5分間ホモミキサーで乳化し、W/O型乳液を調製する。

次に、この乳液を1.5mol/l硫酸アンモニウム、0.75mol/lリン酸2水素ナトリウム及び0.75mol/lリン酸との混合水溶液1200ml中に注入し、1時間搅拌し12時間静置する。その後、上記実施例4と同様の操作を行い、シリカを主成分とする球状粒子中に2. 2' - 二ヒドロキシ-4. 4' - ヒドロキシベンゾフェノンを22.04質量%内包する平均粒子径2.2μmのマイクロカプセル50.7gを得た。

#### 実施例6

本実施例は、本発明におけるベンゾフェノン導体の一例である2. 4 - 二ヒドロキシベンゾフェノンを内包するマイクロカプセルを製造する方法についての実施例である。

先ず、2. 4 - 二ヒドロキシベンゾフェノン10.0gを、1.5mol/lの1号ケイ酸ナトリウム溶液200mlに溶解し、この水溶液をソルビタンセスキオレートとポリオキシエチレンソルビタントリオレートとの混合物（混合比3:1）の4%ベンゼン溶液400mlに注

特開平2-2867 (ア)

レエー・との混合物(混合比6:1)の5.96g～ヘキサン浴液350mlに注ぎ、3分間ホセミキサーで乳化し、W/O型乳液を調製する。

次に、この乳液を1.2mol/Lリン酸2水素ナトリウムと1.8mol/Lリン酸との混合水浴液2000ml中に注入し、1時間搅拌し1晩静置する。その後、上記実施例1と同様の操作を行い、シリカを主成分とする球状微粒子中に2.4gヒドロキシベンゾフェノンを19.52重量%内包する平均粒子径3.1μmのマイクロカプセル45.2gを得た。

【化粧料の実施例】

上記のようなマイクロカプセルは、皮膚に対する紫外線の過形成を防止する目的で化粧料、医薬品等に配合することができる。

本発明のマイクロカプセルの化粧料への配合料は、化粧料の種類によっても異なるが、一般にはベンゾフェノン系疎水性として0.1～20重量%，とりわけ0.5～10重量%になるようにするのが好ましい。

本発明の化粧料は、上記のようなマイクロカプ

セルを常法により公知の化粧料基剤に配合し、クリーム、浴液、スティック、乳液、ファンデーション、散膏等の種々の形態にすることにより販売される。

すなわち、上記のようなマイクロカプセルを化粧料基剤に合わせて選択使用することにより、オイル浴液の化粧油、多量にオイル基剤を配合する油性クリーム、油性乳液、水を多量に配合する弱油性クリームや弱油性乳液、水ベースの化粧水等の基礎化粧品から油剤を基剤とするファンデーションやリップスティック等の各種メーキャップ化粧料に至るまで、紫外線遮蔽効果を有するあらゆる形態の化粧料を製造することが可能となる。

次に、本発明の化粧料の実施例について説明する。

実施例7

本実施例は、本発明のマイクロカプセルをいわゆるパウダーファンデーションに配合した化粧料についての実施例である。

すなわち、本実施例の化粧料の組成は次のとお

りである。

成分	重量%
① 実施例1のマイクロカプセル	30.0
② タルク	微量
③ マイカ	30.0
④ 遮光チタン	1.0
⑤ 酸化チタン	8.0
⑥ ベンガラ	0.7
⑦ 黄色化粧	1.8
⑧ 尿素化粧	0.2
⑨ 細胞セルロース	0.2
⑩ メチルポリシロキサン	4.0
⑪ 液體パラフィン	3.0
⑫ スクワラン	4.0
⑬ 甘草	微量
⑭ 防腐剤、酸化防止剤	微量

本実施例の化粧料を製造する場合には、上記①～⑩をヘンシェルミキサーでよくかきませながらこれにその他の成分を混合したものを均一に加え、粉碎機で処理し、圧縮成形することによって製造

される。

本実施例の化粧料は、透明感、密着性があり、肌に近く均一に付着することが可能であった。

又、紫外線遮蔽効果が極めて大であることが認められた。

しかも、従来の無機顔料を配合した化粧料のように、白っぽさが浮き出ることもない。

さらに、ソフトな使用感が得られるとともに、化粧持続性も良好であった。

実施例8

本実施例は、本発明のマイクロカプセルをW/O型乳化型ファンデーションに配合した化粧料についての実施例である。

すなわち、本実施例の化粧料の組成は次のとおりである。

成分	重量%
① 実施例2のマイクロカプセル	10.0
② 実施例3のマイクロカプセル	10.0
③ 二酸化チタン	0.0
④ カオリン	2.0

⑩ タルク	5.0
⑪ 固形バラフィン	5.0
⑫ ラノリン	10.0
⑬ 液動バラフィン	27.0
⑭ ソルビタンセスキオレート	5.0
⑮ 極製水	残量
⑯ 香料	適量
⑰ 防腐剤、酸化防止剤	微量

本実施例の化粧料を製造するには、先ず、①～⑯を混合し、粉碎機で処理して粉末を得る。次にこの粉末に上記⑰の一部と⑯を加え、ホモミキサーで均一に分散させ、⑯を除く他の成分を加熱溶解してこれに加え、70℃に保つ（油相）。その後、⑯を10℃に加熱し、油相に加えホモミキサーで均一に乳化分散させ、乳化後に搾き混ぜながら40℃まで冷却する。

本実施例の化粧料は、紫外線遮蔽効果が大で有り、使用感、透明感が優れている。

又、白さの浮き防止効果も優れており、化粧持続性も良好であった。

#### ⑰ 防腐剤、酸化防止剤

本実施例の化粧料を製造するには、先ず、⑩に⑪及び⑫を加え、加熱して80℃に保つ（水相）。又、他の成分を混合し、加熱溶解して80℃に保つ（油相）。ホモミキサーで水相中の⑬を均一に分散させた後、油相に水相を加え、ホモミキサーで均一に乳化し、その乳化後に冷却しながら搾き混ぜることによって上記化粧料が製造される。

本実施例の化粧料は、紫外線遮蔽効果に優れ、従来の化粧料と比べて安全性が高い。

又、肌に均一に薄く付着し、密着性があり、しかも使用感、透明感が優れている。

又、白さの浮き防止効果も優れており、化粧持続性も良好であった。

#### 実施例10

本実施例は、本発明のマイクロカプセルをW/W型クリームに配合した化粧料についての実施例である。

すなわち、本実施例の化粧料の組成は次のとおりである。

#### 実施例9

本実施例は、本発明のマイクロカプセルをW/W型クリームに配合した化粧料についての実施例である。

すなわち、本実施例の化粧料の組成は次のとおりである。

成分	重量%
① ミクロクリスチルワックス	13.0
② ミクロウ	4.0
③ ウセリン	6.0
④ 固形バラフィン	5.0
⑤ スクワラン	30.0
⑥ ヘキサデシルジビン酸エステル	10.0
⑦ グリセリンモノオレイン酸エステル	3.0
⑧ ポリオキシエチレン(20)	
ソルビタンオレート	1.0
⑨ プロビレングリコール	2.5
⑩ 実施例1のマイクロカプセル	10.0
⑪ 極製水	残量
⑫ 香料	適量

#### 成分

成分	重量%
① ミクロウ	10.0
② セチルアルコール	5.0
③ 水添ラノリン	8.0
④ スクワラン	32.5
⑤ グリセリンモノステアリン酸エステル	2.0
⑥ ポリオキシエチレン(20) ソルビタ	
ンモノラウリン酸エステル	2.0
⑦ 1,3-アブテレングリコール	5.0
⑧ 実施例2のマイクロカプセル	10.0
⑨ 極製水	残量
⑩ 香料	適量
⑪ 防腐剤、酸化防止剤	微量

本実施例の化粧料を製造するには、先ず、⑩に⑪及び⑫を加え、加熱して70℃に保つ（水相）。又、他の成分を混合し、加熱溶解して70℃に保つ（油相）。ホモミキサーで水相中の⑬を均一に分散させた後、水相に油相を加え、ホモミキサーで均一に乳化し、その乳化後に冷却しながら搾き混ぜることによって上記化粧料が製造される。

特開平2-2867 (9)

④ カルボキシビニルポリマー	0.15
⑤ 実施例3のマイクロカプセル	10.0
⑩ 精製水	残量
⑪ 香料	適量
⑫ 防腐剤、酸化防止剤	必要

本実施例の化粧料を製造するには、先ず、⑩乃至⑫を加え、加熱溶解して⑩に保つ(水相)。又、他の成分を混合し、加熱溶解して60℃に保つ(油相)。ホモミキサーで水相中の④を均一に分散させた後、水相に油相を加え、ホモミキサーで均一に乳化し、その乳化液に搔き混ぜながら30℃まで冷却することによって上記化粧料が製造される。

本実施例の化粧料は、紫外線遮蔽効果に優れ、従来の化粧料と比べて安全性が高い。

又、肌に均一に薄く付着し、密着性があり、しかも使用感、透明感が優れている。

又、白さの浮き防止効果も優れており、化粧持続性も良好であった。

#### 実施例1-2

本実施例の化粧料は、紫外線遮蔽効果に優れ、従来の化粧料と比べて安全性が高い。

又、肌に均一に薄く付着し、密着性があり、しかも使用感、透明感が優れている。

又、白さの浮き防止効果も優れており、化粧持続性も良好であった。

#### 実施例1-1

本実施例は、本発明のマイクロカプセルを乳液に配合した化粧料についての実施例である。

すなわち、本実施例の化粧料の組成は次のとおりである。

成分	重量%
① ステアリン酸	2.5
② セチルアルコール	1.5
③ ウセリン	5.0
④ 斜動パラフィン	10.0
⑤ ポリオキシエチレン(10)モノオレイン酸ニステル	2.0
⑥ ポリエチレングリコール1500	3.0
⑦ トリエクノールアミン	2.0

本実施例は、本発明のマイクロカプセルをリップクリームに配合した化粧料についての実施例である。

すなわち、本実施例の化粧料の組成は次のとおりである。

成分	重量%
① 実施例2のマイクロカプセル	3.0
② 実施例3のマイクロカプセル	4.0
③ キャンデリラロウ	2.9
④ ヒレシン	14.0
⑤ レジナー	4.8
⑥ オクチルドデカノール	7.0
⑦ グリセリステアリルアレート	35.5
⑧ トリニ-2-エチルヘキサン酸グリセリン	22.2
⑨ ジオクタン酸オキシチルグリコール	5.6
⑩ 香料	適量
⑪ 防腐剤、酸化防止剤	必要

本実施例の化粧料を製造するには、先ず、①、

②を①の一部に加え、3本ローラで処理し、糊料部とする。次に、他の成分を混合し、加熱溶解した後、上記糊料部を加え、ホモミキサーで均一に分散させる。そして、分散後に型に流し込んで急速に冷却し、スティック状になったものを容器に差し込み、フレーミングを行う。このようにして上記化粧料が製造されることとなる。

本実施例の化粧料は、紫外線遮蔽効果に優れ、従来の化粧料と比べて安全性が高い。

又、肌に薄く均一に付着し、しかも使用感、透明感が優れている。

さらに、化粧持続性も良好であった。

#### (発明の効果)

(イ) 以上のように、本発明のマイクロカプセルは、紫外線吸収剤であるベンゾフェノン誘導体を、シリカを成分とする平均粒径が0.1~30μmの球状微粒子中に内包せしめて構成したものなるため、紫外線吸収剤が直接皮膚に接触することなく、従って皮膚への刺激が緩和されることとなり、その安全性が従来の紫外線吸収剤に

比べて大幅に高められることになるという顕著な効果がある。

よって、このようなマイクロカプセルを含有した化粧料においても、皮膚に対する刺激性和効果が得られるという利点がある。

(ロ) 又、マイクロカプセル自体が粉体であるので、従来の紫外線吸収剤の配合が困難であった化粧料基剤に対しても容易に配合することができるという効果がある。

(ハ) さらに、マイクロカプセルが真球状の粉体であるため、このようなマイクロカプセルを含有した化粧料の基剤は、無機顔料を含有した従来の化粧料に比べて非常に良好で滑り、肌に対して瑕ばっく付着することなく薄く均一に付着し、肌に負担をかけることがないという効果がある。

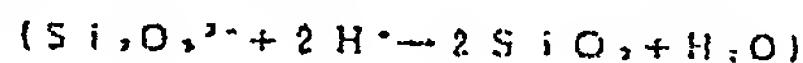
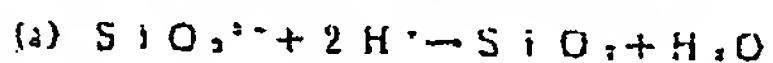
(ニ) しかも、このような化粧料においては、含有されているマイクロカプセルの外壁を構成する球状微粒子が、化粧料基剤中の油溶剤と光の屈折率が略等しいシリカで構成されているため、

従来の酸化チタンを含有する化粧料のように光の散乱に基づき肌が白く浮き出たような印象を与えることがないという利点がある。

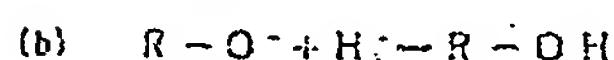
(ホ) 又、上記のような化粧料は透明感に優れ、プレス充填性に優れ、化粧料包装が良好であるという利点がある。

(ヘ) さらに、本発明の製造方法においては、ベンゾフェノン導体を、アルカリ金属のケイ酸塩水溶液中に溶解し、その水溶液と有機溶媒とを混合してW/O型乳液とし、次に前記アルカリ金属のケイ酸塩及びベンゾフェノン導体はのアルカリ溶解物との中和反応により水不溶性沈殿を生成しうる酸性水溶液を前記乳液と混合してマイクロカプセルを製造する方法なるため、前記ベンゾフェノン導体は、シリカを主成分とする球状微粒子中に内包されてマイクロカプセルが製造できることとなる。

特に、界面における次の共沈反応



### 及び



(ここでRはベンゾフェノン骨格を示す)において、上記(a)の反応が(b)の反応より速く進行するため、ベンゾフェノン導体が球状微粒子中に確実に内包され、従ってマイクロカプセルの製造が確実に行えるという効果がある。

### 4. 製造の簡単な説明

第1図はマイクロカプセルの製造過程を示す説明図。

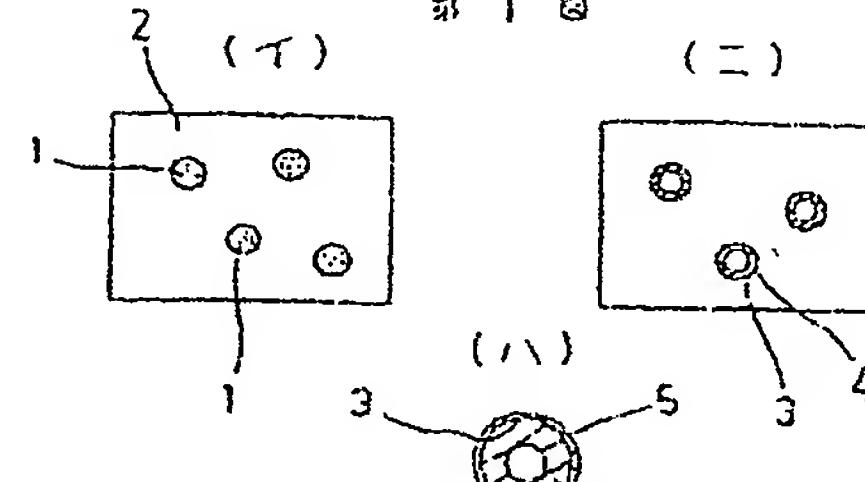
第2図は一実施例のマイクロカプセルの走査電子顕微鏡による拡大写真。

第3図は一実施例のマイクロカプセルの紫外線吸収スペクトルのチャート図。

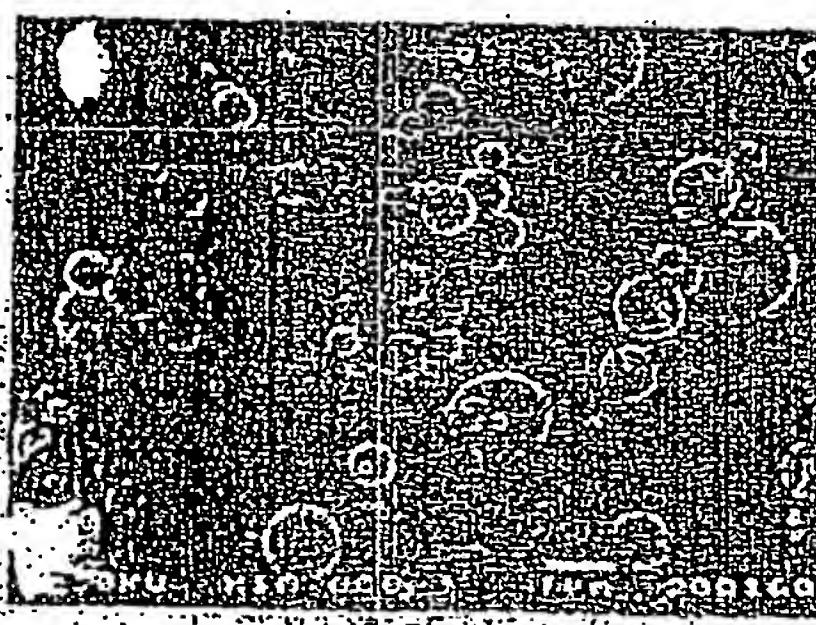
第4図は一実施例のマイクロカプセルのすべり摩擦試験のグラフを示す。

社頭人 ピアス株式会社  
代理人 弁理士 稲本昇

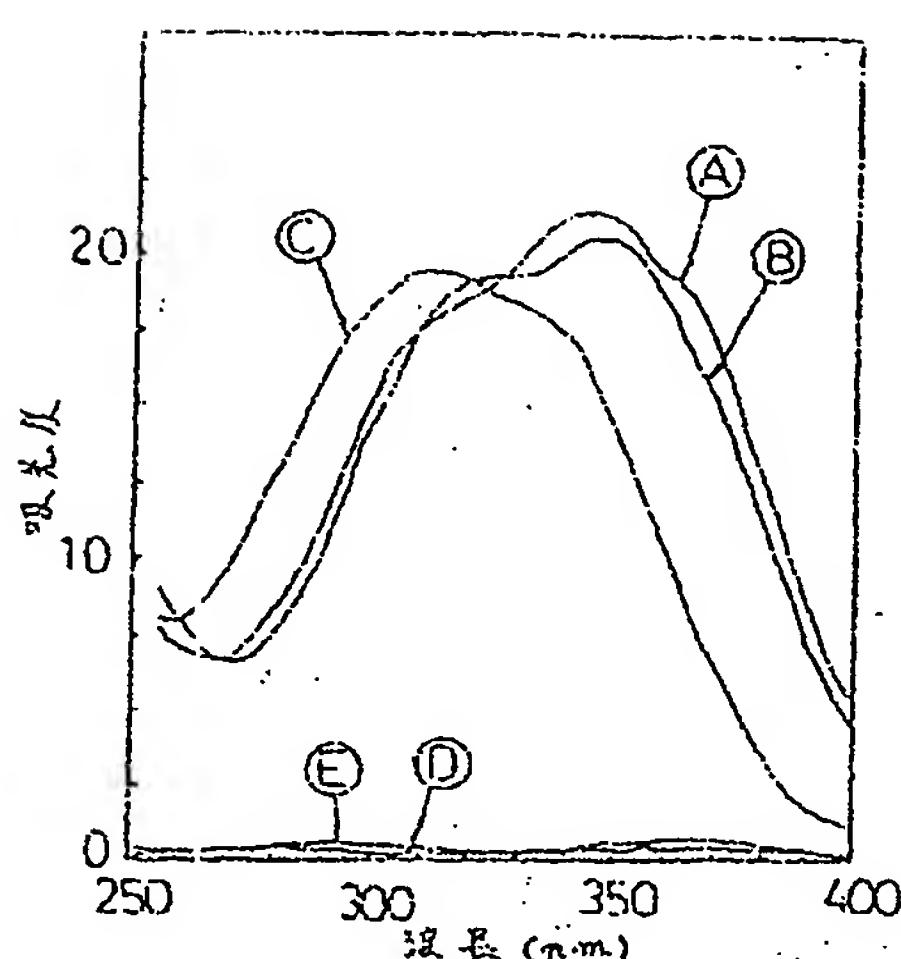
第1図



第2図



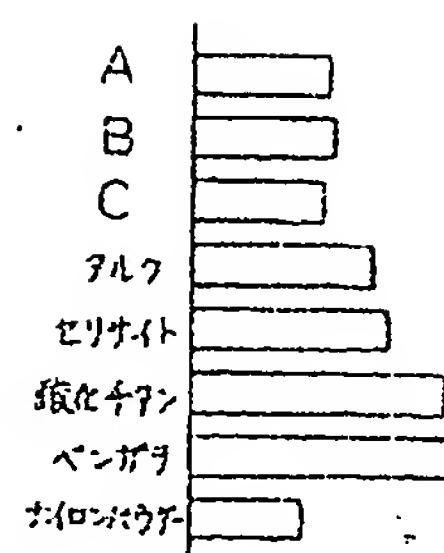
第3図



A: 実施例1のマイクロカプセル  
B: 実施例2のマイクロカプセル  
C: 実施例3のマイクロカプセル  
D: シリカ球状微粒子 (平均粒径 1.8 μm)  
E: タレ

固体濃度: 20 wt% 分散媒: 白色ワセリン  
試料厚: 15 μm (石英板間にナードウィット)

第4図



A: 実施例1のマイクロカプセル  
B: 実施例2のマイクロカプセル  
C: 実施例3のマイクロカプセル

## 特許出願正誤表 (改正)

昭和63年10月26日

特許出願者: 吉田文雄

## 1. 対象の表示

昭和63年特許出願 150472号

## 2. 発明の名稱

外観装填内包マイクロカプセル及びその製造方法並びにそのマイクロカプセルを含むする化粧品

## 3. 誤正をする者

本件との同氏: 特許出願人

住所:

名 称: ピアス株式会社

## 4. 代理人

住 所: 542 大阪市西区南船場2丁目6番8号  
長堀コミュニティビル  
電話 (06)271-7008

氏 名: (7403)井理士 国本昇



## 5. 誤正命令の日付

昭和63年10月27日

## 6. 誤正の対象

明細書の図面の複数の簡単な説明の語及び図面。

## 7. 誤正の内容

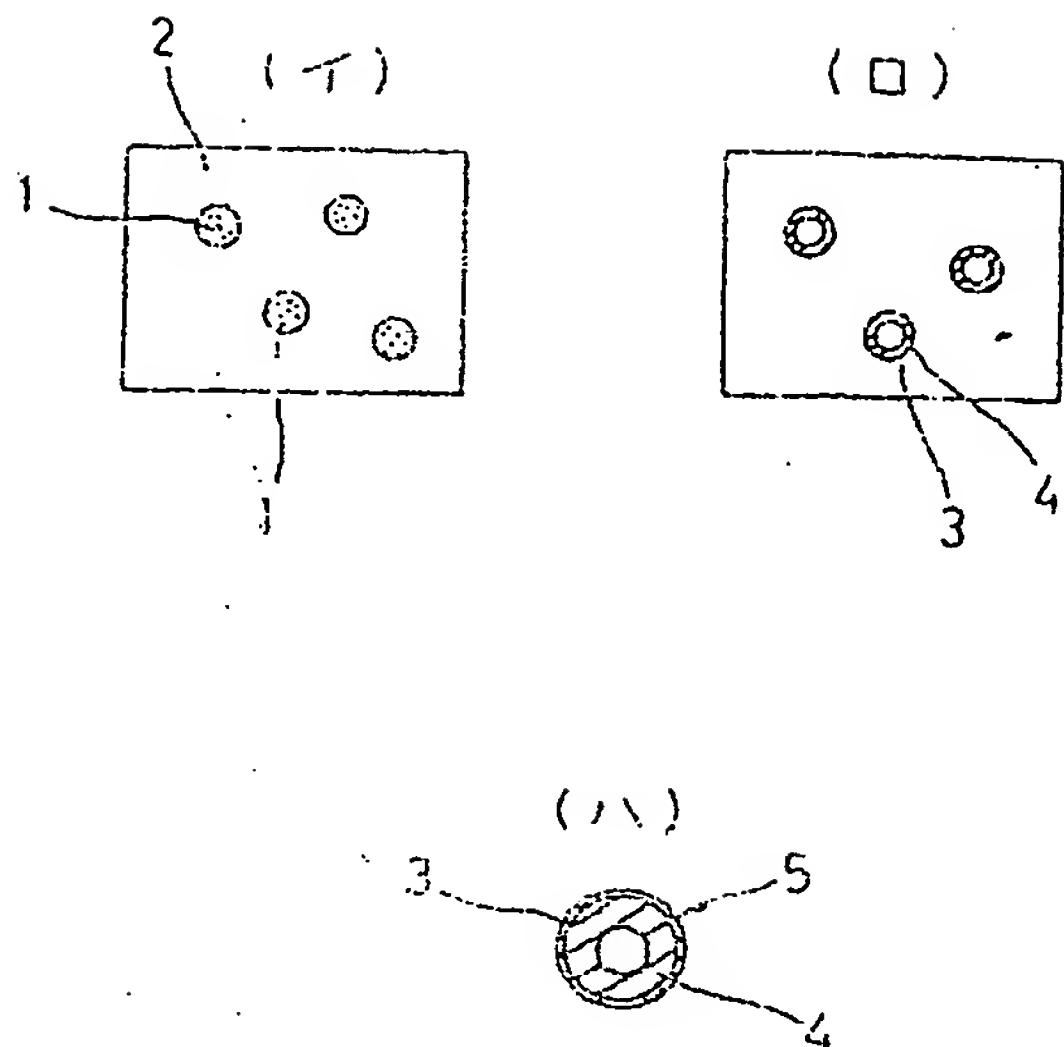
別紙の通り。



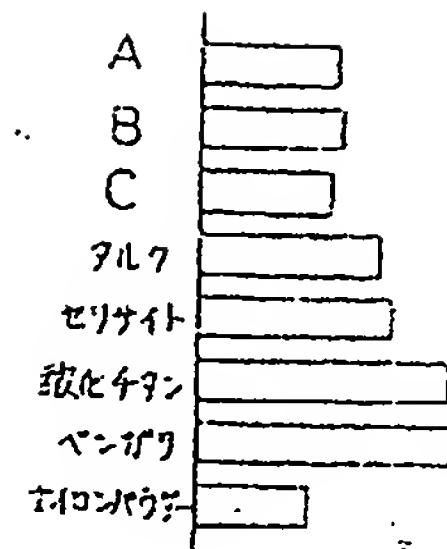
## 8. 誤正の内容

- (1) 明細書第37頁第11行目～第12行目の「第2図」は…社大不眞。」を削除。
- (2) 明細書第37頁第13行目の「第3図」を「第2図」に誤正。
- (3) 明細書第37頁第15行目の「第4図」を「第3図」に誤正。
- (4) 図面第1図～第3図を別紙のとおり誤正。
- (5) 図面第4図を削除。

第 1 図

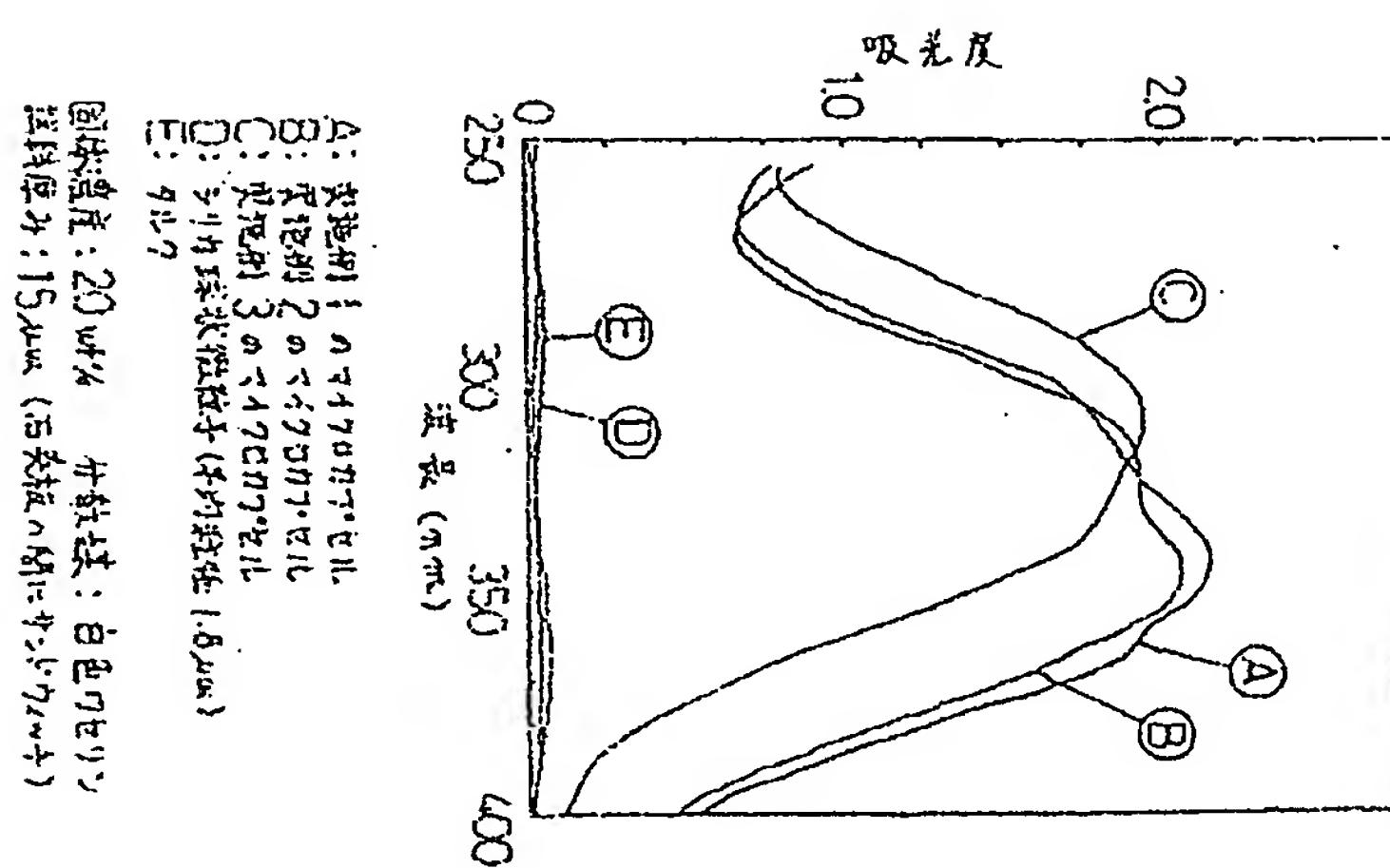


第 3 図



A: 実施例1 ハマイクロガラル  
 B: 実施例2 ハマイクロガラル  
 C: 実施例3 ハマイクロガラル

第 2 図



固形濃度: 2.0 wt% 供試料: ハマイクロガラル  
 試験原液: 1.0 wt% ハマイクロガラル  
 試験原液: 1.0 wt% ハマイクロガラル  
 試験原液: 1.0 wt% ハマイクロガラル

昭和52年6月20日正午

平成1年9月16日

特許庁長官書面文書

## 1. 事件の表示

明細書3頁第1行目及び第6頁第1行目の  
「経皮吸収」を「反屈照射」に修正。

## 2. 発明の名称

公外器機器内部マイクロカプセル及びその  
製造方法並びにそのマイクロカプセルを含有  
する化粧品

## 3. 締正をする者

原作者との関係 特許出願人

住 所

名 称 ピアス株式会社

## 4. 代 理 人

住所 542 大阪市中央区船場筋2丁目6番地  
飛龍ラミネーティビル  
電話 (06)271-7908

氏 名 (7423) 藤原士郎



## 5. 締正令の日付 目次



## 6. 締正に付加する発明の数

## 7. 締正の対象

明細書の発明の技術を復帰の時。

8. 締正の印及び  
削除の通り。方 式 (四)  
審査

## 8. 締正の内容

- (1) 明細書3頁第1行目及び第6頁第1行目の  
「経皮吸収」を「反屈照射」に修正。
- (2) 明細書第7頁第6行目～第7行目の「経皮吸  
収」を「皮膚照射」に修正。
- (3) 明細書第7頁第12行目～第13行目の「経皮吸  
収」を「反屈照射」に修正。
- (4) 明細書第19頁第7行目の「経皮吸収」を「反  
屈照射」に修正。
- (5) 明細書第23頁第15行目の「配合料」を「配合  
剤」に修正。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**